






METHOD OF TREATING AMMONIA-COMPRISING WASTE WATER**Publication number:** JP2001506535T**Publication date:** 2001-05-22**Inventor:****Applicant:****Classification:****- International:** **C02F3/30; C02F3/30;** (IPC1-7): C02F3/30**- European:** C02F3/30; C02F3/30D**Application number:** JP19980510617T 19970825**Priority number(s):** NL19961003860 19960823; NL19971005343 19970221;
WO1997NL00482 19970825**Also published as:** WO9807664 (A1)
 EP0931023 (A1)
 US6383390 (B1)
 EP0931023 (A0)
 EP0931023 (B1)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for JP2001506535T

Abstract of corresponding document: **WO9807664**

The invention relates to a method of treating ammonia-comprising waste water in which the bicarbonate ion is the counter ion of the ammonium ion present in the waste water. According to the invention half the ammonium is converted into nitrite, yielding an ammonia- and nitrite-containing solution, and in the second step the nitrite is used as oxidant for the ammonia. In the method according to the invention the conversion of half the ammonia into nitrite occurs automatically, providing a method which requires fewer controls. Also, the method according to the invention requires no external additive.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

published on
May 22, 2001

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-506535

(P2001-506535A)

(43) 公表日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 2 F 3/30		C 0 2 F 3/30	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平10-510617	(71) 出願人	テクニシエ ウニベルジテイト デルフト
(86) (22) 出願日	平成9年8月25日 (1997.8.25)		オランダ国 エヌエル-2628 ベーエル
(85) 翻訳文提出日	平成11年2月23日 (1999.2.23)		デルフト, ユリアナラーン 134
(86) 国際出願番号	P C T / N L 9 7 / 0 0 4 8 2	(72) 発明者	ルースドレヒト, マリヌス コルネリス
(87) 国際公開番号	W O 9 8 / 0 7 6 6 4		マリア ファン
(87) 国際公開日	平成10年2月26日 (1998.2.26)		オランダ国 エヌエル-2678 ハーエル
(31) 優先権主張番号	1 0 0 3 8 6 0		デーイー リール, ビオール 99
(32) 優先日	平成8年8月23日 (1996.8.23)	(72) 発明者	イエツテン, ミカエル シルフエスター
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		マリア
(31) 優先権主張番号	1 0 0 5 3 4 3		オランダ国 エヌエル-2625 カーゲー
(32) 優先日	平成9年2月21日 (1997.2.21)		デルフト, ショフラーン 12
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)	(74) 代理人	弁理士 高山 敏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニアを含む排水を処理する方法

(57) 【要約】

本発明は重炭酸塩が廃水内に存在するアンモニウムイオンのカウンタイオンであるアンモニアを含む排水を処理する方法に関する。本発明によれば、アンモニウムの半分はニトリットに変換されてアンモニアおよびニトリットを含む溶液が作られ、第2の工程ではニトリットがアンモニアの酸化体として使用される。本発明による方法では、アンモニアの半分のニトリットへの変換は自動的に行われ、殆ど制御の必要のない方法が提供される。また本発明による方法では外部からの添加剤が不要である。

【特許請求の範囲】

1. 硝化微生物を用い酸素を付加することによりアンモニアを含む排水を硝化処理してアンモニアの酸化生成物を有する溶液を生成する第1の工程と、アンモニアと共に酸化生成物を脱窒微生物を介して窒素に変換する第2の工程とを含有し、重炭酸塩を供給する空気が実質的に除去された重炭酸塩を含む廃水を用い、第1の工程で通気を制御することによりペーハ値は7.2以下に維持し、廃水内に存在するアンモニアの一部をニトリットに変換してニトリットを含む溶液を生成し、第2の工程で、生成したニトリットを脱窒微生物により残りのアンモニアの酸化体として使用することを特徴とするアンモニアを含む排水を処理する方法。
2. 第1の工程では、アンモニアを含む排水をスラッジが残留することなく硝化処理反応炉が動作するような量だけ硝化処理反応炉へ供給することを特徴とする請求項1の方法。
3. 第2の工程では、脱窒処理を受けている脱窒化反応炉を温度25～60℃間の温度に維持し、ペーハ値を6～9間に維持することを特徴とする請求項1あるいは2の方法。
4. 第1及び第2の工程を単一のバイオリアクタ内で同時に行い、バイオリアクタ内で硝化微生物および脱窒微生物を固形相で存在させ、硝化微生物を実質的に固形相の外側の好気部分に存在させ、脱窒微生物を実質的に固形相の内側の嫌気部分を存在させ、酸素をバイオリアクタ内のアンモニア濃度に対応させて第1の工程を制限する量供給することを特徴とする請求項1の方法。
5. バイオフィルムを支承する粒状キャリアおよびバイオフィルムを支承する不動キャリアから選択された相を固形相として使用することを特徴とする請求項4の方法。
6. 脱窒処理・硝化処理を受けている反応炉の温度を5～60℃間に維持し、ペーハ値が6～9間に維持することを特徴とする請求項1あるいは2の方法。

【発明の詳細な説明】

アンモニアを含む排水を処理する方法

(技術分野)

本発明は硝化微生物を用い酸素を付加してアンモニアを含む排水を硝化処理しアンモニアの酸化生成物からなる溶液を生成する第1の工程と、アンモニアと共にアンモニアの酸化生成物を脱窒微生物を介して窒素に変換する第2の工程とを含むアンモニアを含む排水を処理する方法に関する。

(背景技術)

このような方法の一つが例えば米国特許第5,078,884号に開示されている。この場合アンモニアの酸化により生成されるニトレートが酸化体として使用され、実質的に嫌気条件下および微生物の補助により電子供与体として作用するアンモニアに分解される。このプロセス中、大気中に放出される窒素が生成される。

この方法の欠点はその明細書の図2（の右半部）に明らかなようにアンモニアの分解に確実性がないことにある。即ち不都合な水面への放出が生じ勝ちになる。これを避けるため、制御・測定装置のような種類の設備が必要になろう。且つまたこの方法では染料（その明細書の反応式5参照）を付加する要があり、またこの染料も制御して付加する要がある。

(発明の開示)

本発明の目的は上述の方法を改良し、特に添加剤が不要で、これにより制御技術の点から簡素化でき、原価効率が良好で信頼性の高い方法を提供することにある。

この目的は空気の供給により重炭酸塩が実質的に除去される重炭酸塩を含む水液を用い、通気を制御することにより排水に存在するアンモニアの一部をニトレートに変換し、ニトレートを含む溶液にしてpH値を7.2以下に維持する第1の工程と、脱窒微生物を介し得られたニトレートを残りのアンモニアの酸化体として使用する第2の工程とを含むことを特徴とする方法により達成できる。

しかしてこの方法により相当の利点を有することになる。即ち利点の一は実質

的に自己調整特性を有することになる。また添加剤の使用も不要にできる。

アンモニアをニトリットに変換する硝化処理工程を有する方法は周知である。この硝化処理工程では、有機カーボン供給源が脱窒微生物の置換物として加えられる間に、ニトリットは窒素に変換される。前記の有機カーボン供給源としてメタノールが使用される。メタノールが分解されると、硝化処理工程中に形成された酸が消費され、脱窒化プロセスのペーハ値が制御される。このいわば非連続法では、添加剤が必要であり、時間制御ないしは基板供給制御等多くの制御が必要となる問題がある。全アンモニアの変換は全ての条件下では満足できるものではなく、最大90%程度に制限され、このため多くの場合上述の工程に続くアンモニア処理が必要となる。

本願の方法の第1の好適な実施態様では、第1の工程においてアンモニアを含む排水が所望量、硝化処理反応炉へ供給され、硝化処理反応炉はスラッジが残留することのないよう

に作動し、硝化処理を受ける溶液の温度は25～60℃の温度に、またペーハ値は6～7.2に維持されることを特徴とする。

このようにアンモニアをニトレートではなくニトリットに変換するに好ましい条件が与えられる。

本願の第2の工程では、硝化処理を受けている硝化処理反応炉内の溶液の温度は、より好適には25～60℃間に、またペーハ値は6～9間に維持される。

このようにニトリットおよびアンモニアを窒素に変換するに好ましい条件が与えられる。

本発明の方法の第2の実施態様では、第1および第2の工程が内部に硝化微生物および脱窒微生物が固形相で存在するバイオリアクタ内で同時に実行され、硝化微生物は実質的に固形相の外側好気部分に存在し、脱窒微生物は実質的に固形相の内側の嫌気条件部分に存在し、酸素はバイオリアクタ内のアンモニア濃度により第1の工程を制限する量供給される。

この本発明による実施態様の利点は、単一の反応炉で済む点にある。好ましくは幾分粗いキャリアはバイオフィルム、即ち硝化微生物および脱窒微生物からな

る層となり、第1の工程はバイオフィルムの外側の好気部分で実行される。酸素を制限するため、バイオフィルムの外側の好気部分は供給されたアンモニアの50%以上を変換不可能であり、アンモニアはバイオフィルムの外側の好気部分に形成されるニトリットと共にバイオフィルムの内側の好気部分で窒素に変換される。

好ましくは固形相として、バイオフィルムを支承する粒状キャリアおよびバイオフィルムを支承する不動キャリアから選択された相が使用され得る。

キャリアが粒状である場合、キャリアのサイズを0.1～1mmにすることが好ましい。これにより高いバイオマス密度が与えられ、バイオリアクタのサイズは限界値に保持できる。代表的な態様ではバイオフィルム面のアンモニアロードは日当たり2～3 g N/m²より大きい。キャリア面の粗さも利点となる。

第2の工程では、脱窒化・硝化反応を受ける溶液の温度は好ましくは5～60℃の温度に、pH値は6～9の値に維持される。

これによりアンモニアの窒素への変換に好適な状態が与えられる。

本発明による方法の実験例を詳述する以下の説明から本発明はより明らかとなる。

添付の図1には実験例でのパラメータが示される。

(発明を実施するための最良の形態)

本発明による方法には硝化处理反応および脱窒化反応が含まれる。pH値調整手段を加える必要がないことは反応式シートに示される総合反応式Iから、また下述から理解されよう。反応式IIによる硝化反応により、変換された等価アンモニア当たり2当量のプロトンが発生する。本発明を採用することにより好適に処理され得る廃水において、HCO₃⁻は

アンモニアイオンのカウンタイオンである。この実験例での廃水には、廃棄放出物からのパーコレーション水および好気脱硫からの流出液が含まれる。また硝化处理反応中アンモニアの酸化に必要な空気供給により、反応式IIIに従ってCO₂が確実に除去され得る。しかして硝化处理反応により、変換された等価アンモニ

ア当たり1当量酸が実質的に生成される。反応式IVによる脱窒化反応には変換された等価アンモニア当たり1当量酸が必要である。即ち硝化処理反応炉からの CO_2 が除去された流出液を用いることによりペーハ値調整が不要である。

CO_2 を除去することにより、硝化処理を受ける溶液は HCO_3^- が除去され、溶液の緩衝能力が低下される。即ちそのペーハ値は変化し、特にこの工程で酸が生成されることにより降下する。 HCO_3^- の pK 即ち HCO_3^- が最適に緩衝するときのペーハ値は6.37である。ペーハ値が降下するため硝化処理反応が禁止され、アンモニアは一部のみ、本発明による理解によれば所望の程度まで（即ち最大50%まで）変換され得る。この結果好適な量のアンモニアが酸を使用し、延いては低いペーハ値から利点を得る次の脱窒化プロセスに対し利用できる。

理論に捉らわれる事なく、本願の硝化微生物は NH_4^+ や NO_2^- ではなく NH_3 や HNO_2 のみを感知するため、好適な制御性が得られると考えられる。ペーハ値が低下すると、 NH_3 （基板）濃度が低下し、硝化処理反応を禁止する HNO_2 濃度が増加する。

実験例

攪拌されたバッチ反応炉（2.4 l）をスラッジを残留させることなく作動し、アンモニアに富んだ廃水（41 mM； $pH=8.0$ ）を供給した。これを一日中、反応炉の容積の80%を補充した。温度は33℃に維持し溶解した酸素濃度を20%にした。これらの条件下で、バイオマス濃度はリットル当たり乾燥重量が140 mgであった。反応炉の流出液のペーハ値は約6.7であり、このペーハ値はメタノールのような基板化合物を付加することにより調整されなかった。廃水内の40～50%のアンモニアが変換された。

1. 2 ml/minの流出液を流動床反応炉（容量2 l）に供給した。流動床反応炉のペーハ値は安定していて、約7.9であった。kjeldahl窒素を流動床反応炉内で日当たり0.6 kg N/m³の割合で変換した。窒素の全除去量は83%であった。関連するパラメータは図面に示してある。

このパーセンテージは流動床反応炉からの流出液の一部をバッチ反応炉へ戻すことにより増加した。流動床反応炉内のペーハ値が安定しているので、戻し量は

それほど重要ではなく固定値に設定し得る。戻し量が大きすぎたときは、バッチ反応炉内のアンモニアの分解を増加した。これにより酸の消費が流動床反応炉内で低下し、この結果アンモニア分解が再び低下した。

本発明による方法は実質的に自己調整特性を有し、少なくとも約80%のアンモニアが染体として分解するが、オブシ

ョンとして硝化处理反応炉の内容物のペーハ値を脱窒反応炉からの流出液を供給することにより調整し得る。従って外部から添加剤を付加する必要がない。

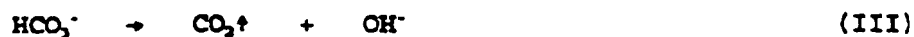
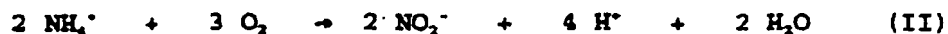
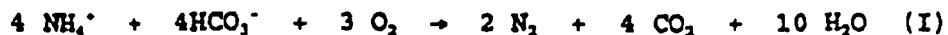
本発明による方法の別の実施態様によれば、廃水を脱窒化工程で供給する。脱窒化处理中に廃水からのアンモニアを使用し、脱窒化反応炉からの一部を硝化处理反応炉へ供給する。ここで脱窒化反応炉へ供給するニトリットが形成され得る。

脱窒化工程からの流出液が放出される場合、流出液に対し先ずニトリット放出を避けるために硝化处理工程を行う。

好適な微生物が文献に示される周知の方法でアンモニアを分解する既存の水処理プラントのスラッジから大きな困難を伴うことなく得られる。また脱窒化反応の培養はオランダのバールンのCentraal Bureau voor Schimmelculturesの登録番号949.87から得られる。

表

反応式シート



【図1】

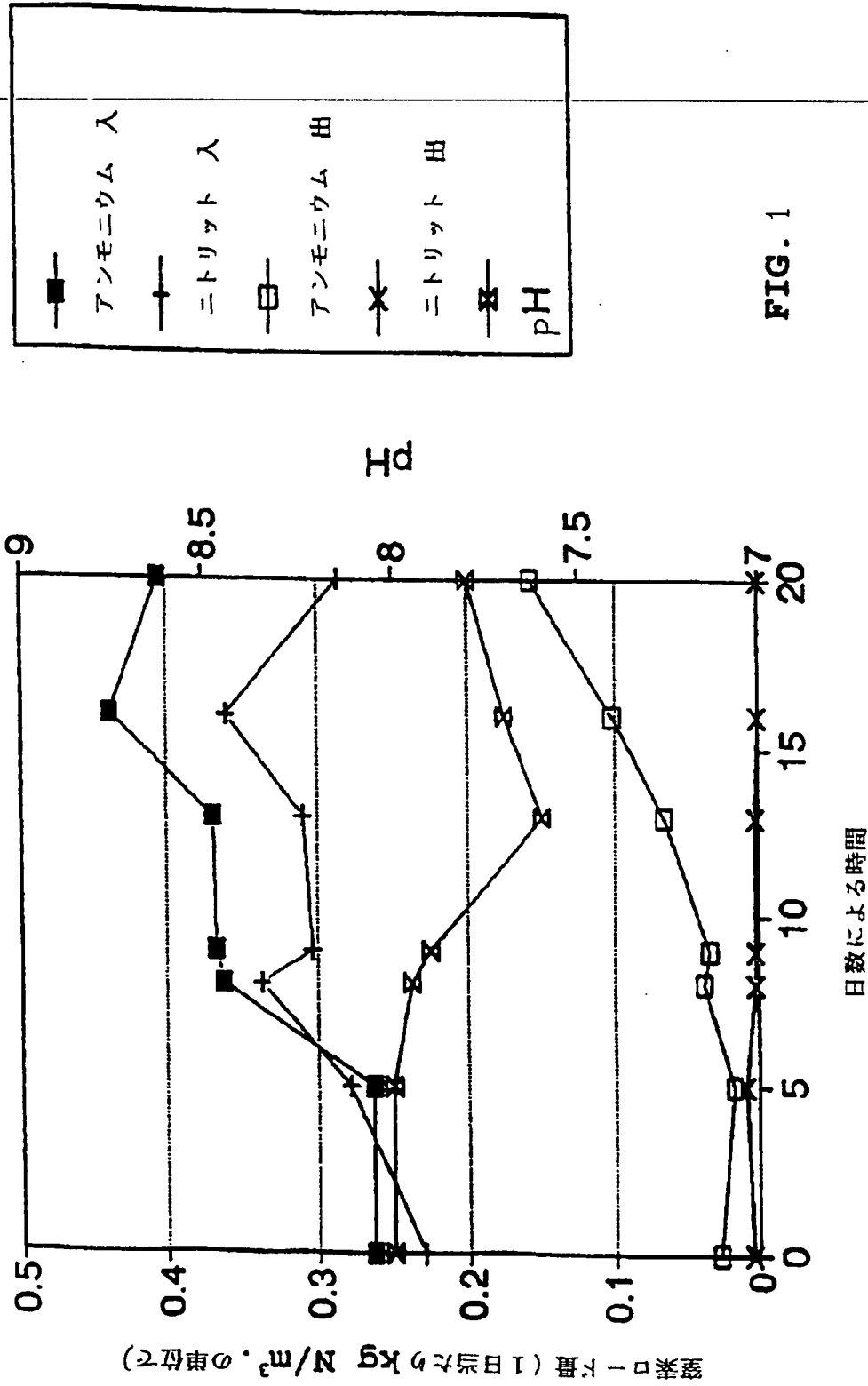


FIG. 1

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/NL 97/00482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C02F3/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPO

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ARNO SCHRAUWERS: "Eenreactor stijstofverwijderingsproces paart eenvoud aan schoonheid" DELFT INTEGRAAL, vol. 12, no. 1, 1995, DELFT-NL, pages 3-7, XP002030429 ---	1-3
A	DE 39 39 732 A (PREUSSAG AG) 6 June 1991 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to underpin the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 1997

Date of mailing of the international search report

26 11. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Kaspers, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/NL 97/00482

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-3939732-A	06-06-91	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF
, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE,
SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, S
D, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG
, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT
, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA,
CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, F
I, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE
, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, M
X, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE
, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW